

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Veronika Caha

**Ispitivanje utjecaja neionskih tenzida na potenciometrijsko određivanje anionskih
tenzida koristeći senzor s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama**

(Investigation of the influence of nonionic surfactants on potentiometric determination of
anionic surfactants using sensor with functionalized carbon nanotubes)

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: dr. sc. Mateja Budetić

Osijek, 2019.

Sažetak

Pojam tenzid je zajednički naziv za sve površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost tekućine. Koriste se za pranje tekstila, kao emulgatori, omekšivači, sredstva za zaštitu od korozije, za dezinfekciju te imaju veliku primjenu i u kozmetici. Tenzidi su organske tvari te se sastoje od hidrofilnog i dugog ugljikovodičnog hidrofobnog dijela. U vodenoj otopini se u monomolekularnom sloju nakupljaju na granici faza pri čemu se hidrofilni dio orijentira prema vodenoj, a hidrofobni prema ne vodenoj fazi koja može biti masnoća, zrak ili druga organska nečistoća. Dijelev se na temelju ionskog naboja na: anionske, kationske, neionske i amfolitske tenzide. Anionski tenzidi su najstarija i najzastupljenija skupina tenzida koja daje negativno nabijene površinski aktivne organske ione. Oni se vrlo lako raspršuju te se svrstavaju u visoko pjeneće površinski aktivne tvari. Neionski tenzidi nemaju nikakav naboj jer im se hidrofilni i hidrofobni dio molekule nalazi u ravnoteži.

Potenciometrijska titracija je postupak koji je korišten za određivanje anionskog tenzida natrijevog dodecilsulfata (NaDDS), $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak neionskih tenzida Genapol T 080, Genapol T 110, Genapol T 150, Genapol T 250, Genapol T 500 i Genapol T 800, $c = 1 \times 10^{-2}$ M. Senzor s čvrstim kontaktom i senzorskim materijalom koji je sadržavao funkcionalizirane višestjenčane ugljikove nanocjevčice i tetrafenilborat (MWCNT-TPB) je korišten za ispitivanje utjecaja kemijske prirode (broja etoksi grupa u molekuli) i koncentracije neionskih tenzida na određivanje anionskih tenzida.

Ključne riječi: anionski tenzid, neionski tenzidi, potenciometrijska titracija, senzor s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama

Abstract

The term surfactant is a common name for all surface active substances that reduce the surface tension of the liquid. They are used for textile washing, as emulsifiers, softeners, corrosion protection agents, as disinfectants and also have great application in cosmetics. Surfactants are organic substances composed of hydrophilic and long hydrocarbon hydrophobic part. In the aqueous solution, the monomolecular layer accumulates at the phase boundary, whereby the hydrophilic portion is oriented toward the water and hydrophobic toward the non-aqueous phase which may be fat, air or other organic impurities. Due to their ionic charge they are divided into: anionic, cationic, nonionic and ampholytic surfactants. Anionic surfactants are the oldest and the most common group of surfactants that gives negatively charged surface-active organic ions. They are very easy to disperse and classified as high foaming surface-active substances. Nonionic surfactants have no charge because the hydrophilic and hydrophobic part of the molecule are in balance.

Potentiometric titration is a method used to determine the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (NaDDS), $c = 4 \times 10^{-3}$ M, with the addition of nonionic surfactants Genapol T 080, Genapol T 110, Genapol T 150, Genapol T 250, Genapol T 500 and Genapol T 800, $c = 1 \times 10^{-2}$ M. The solid-state sensor with sensor material containing functionalized multiwalled carbon nanotubes and tetraphenylborate (MWCNT-TPB) was used to investigate the influence of the chemical nature (the number of ethoxy groups in the molecule) and the concentration of nonionic surfactants on anionic surfactants determination.

Keywords: anionic surfactant, nonionic surfactants, potentiometric titration, sensor with functionalized carbon nanotubes

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Teorijski dio..... | 2 |
| 2.1. Tenzidi ili površinski aktivne tvari | 2 |
| 2.1.1. Neionski tenzidi..... | 4 |
| 2.1.2. Anionski tenzidi..... | 5 |
| 2.1.3. Kationski i amfolitski tenzidi..... | 6 |
| 3. Eksperimentalni dio | 8 |
| 3.1. Senzor | 8 |
| 3.2. Reagensi i materijali..... | 8 |
| 3.3. Pribor i aparatura | 9 |
| 3.4. Postupak i uvjeti titracije | 9 |
| 3.4.1. Titracija čistog NaDDS | 9 |
| 3.4.2. Ispitivanje utjecaja neionskih tenzida na titraciju NaDDS | 9 |
| 4. Rezultati i rasprava | 11 |
| 4.1. Utjecaj prirode (broja etoksi grupa) neionskih tenzida na određivanje NaDDS | 11 |
| 4.2. Utjecaj koncentracije neionskih tenzida na određivanje NaDDS | 13 |
| 5. Zaključak..... | 20 |
| 6. Literatura..... | 21 |

1. Uvod

Površinski aktivne tvari se najčešće nalaze u sredstvima za čišćenje i pranje jer razgrađuju različite oblike nečistoća te imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Najstariji i najpoznatiji tenzid je sapun koji su koristili i stari Egipćani. Najveći problem koji se javlja pri korištenju tenzida je zagađenje otpadnih voda zbog toga što se koriste u velikoj mjeri, ali danas se sve više ulaže u primjenu tenzida koji su biorazgradivi, a samim time i prihvatljiviji za okoliš.

Anionski tenzidi disociraju u vodenim otopinama i daju negativno nabijene površinski aktivne organske ione te se zbog toga koriste u sredstvima za pranje. Standardne metode za određivanje anionskih tenzida su titracija u dvije faze i MBAS metoda (engl. *Methylene blue active substances*), ali se češće koriste druge spektrofotometrijske i potencijometrijske metode. Metoda korištena u ovom radu je potencijometrijska titracija.

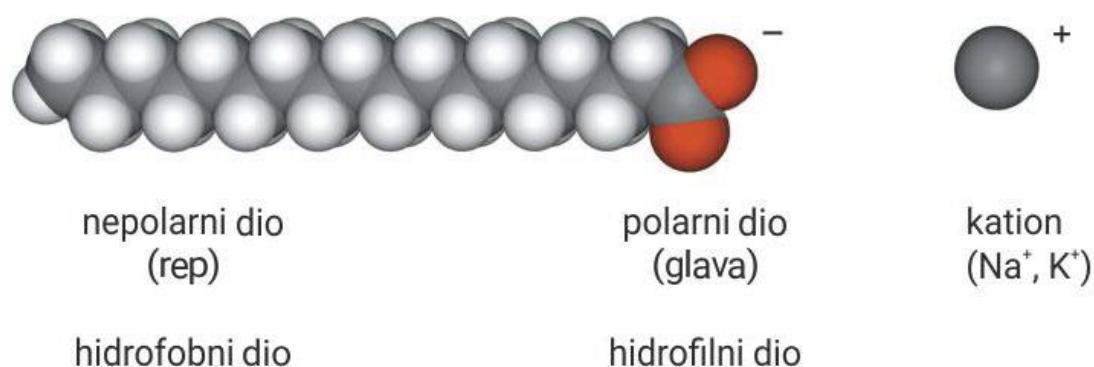
Radi optimizacije proizvoda u formulacije se uz anionske tenzide često dodaju i neionski tenzidi.

Cilj ovoga rada je odrediti utjecaj prirode i koncentracije neionskih tenzida (Genapola T 080, T 110, T 150, T 250, T 500 i T 800) na titraciju anionskog tenzida natrijevog dodecilsulfata (NaDDS) uz korištenje senzora s s funkcionaliziranim višestjenčanim ugljikovim nanocjevčicama i tetrafenilboratom (MWCNT-TPB) kao senzorskim materijalom. NaDDS je izabran kao analit zato što je jedan od najčešće korištenih tenzida u deterdžentskim formulacijama.

2. Teorijski dio

2.1. Tenzidi ili površinski aktivne tvari

Tenzidi ili površinski aktivne tvari su građene od kisika, ugljika, vodika, dušika i nekih drugih elemenata te se sastoje od hidrofilnog i hidrofobnog dijela. Hidrofilni dio ili glava može biti neutralan, pozitivno ili negativno nabijen. Pri slaganju tenzida u specifične strukture orijentira se prema vodi. Hidrofobni dio ili rep je u pravilu dugački ugljikovodični lanac i orijentira se od vode (*Slika 1.*). Stupanj razgranatosti i duljina lanca, parametri su koji određuju fizikalno kemijska svojstva tenzida. Na njegovu topljivost u vodi utječe odnos hidrofilnog i hidrofobnog dijela u molekuli [1]. On mora funkcionirati tako da tenzid nije niti slabo, niti jako topljiv u vodi. Ako prevladava hidrofobni dio, tenzid je slabo topiv u vodi i obrnuto.



Slika 1. Prikaz molekule tenzida [2]

Tenzidi posjeduju polarni i nepolarni dio, suprotne sile unutar iste molekule uzrok su agregacije ili adsorpcije tenzida [3]. Ovisno o okruženju u kojem se nalaze, tenzidi se zbog svoje molekulske strukture, mogu adsorbirati na površini između dviju faza ili se mogu samostalno udruživati u specifične strukture. Adsorpcija predstavlja svojstvo molekula tenzida da se sakupljaju na granici dvaju faza. Orijentiraju se tako da je glava okrenuta prema polarnoj fazi, a rep prema nepolarnoj fazi. Ova molekulska osobina rezultira pojavom novih makroskopskih svojstava kao što su kvašenje, emulgiranje, pjenjenje itd. Molekule tenzida okružuju nakupine masnoća i nečistoće odnosno apsorbiraju se na kapljici ulja. Drugo svojstvo koje se javlja kod tenzida uključuje molekulsko samoudruživanje, a predstavlja sklonost molekula tenzida da se organiziraju u organizirane strukture. Samostalno udruživanje je uzrokovano prelaskom tzv.

kritične koncentracije za stvaranje micela, CMC (engl. *Critical Micelle Concentration*). Do CMC tenzidi se u otopinama nalaze kao samostalni monomeri, a prelaskom CMC dolazi do njihovog samoudruživanja pri čemu nastaju strukture kao što su micle, dvosloji ili tekući kristali. Nakon CMC micle i monomeri se nalaze u međusobnoj ravnoteži [4]. Kod formiranja micela, hidrofobni repovi se nalaze izvan vode, a hidrofilne glave u vodi. U jednoj miceli obično se nalazi nekoliko desetina do nekoliko stotina molekula tenzida [5]. Tenzidi stvaraju koloidne otopine. U pogodnom otapalu mogu spontano stvoriti koloidnu otopinu, a nastale koloidne čestice su agregati malih molekula specifične strukture [6]. Tenzidi se koriste svakodnevno kako u kozmetici i farmaceutskim proizvodima tako i kao sredstva za čišćenje u domaćinstvu.

Prema elektrokemijskom ponašanju hidrofilnih skupina u molekuli tenzida, tenzidi se dijele na anionske, kationske, neionske i amfolitske tenzide. *Tablica 1.* prikazuje kategorije tenzida te primjere za svaku kategoriju.

Tablica 1. Kategorije tenzida [5]

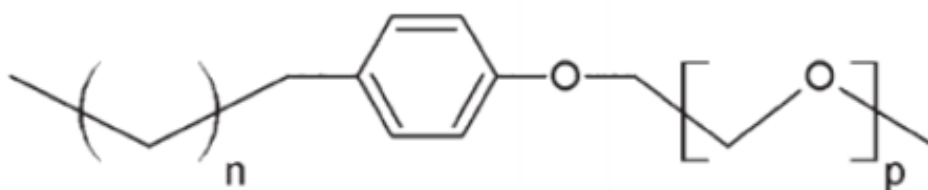
| Kategorija | Hidrofilna grupa | Primjer |
|-------------------|--|--|
| Anionski tenzid | $-\text{COO}^-$ $-\text{SO}_3^-$ $-\text{OSO}_3^-$ | Sapun Alkilbenzensulfonati, Alkansulfonati Alkilsulfati, alkiletersulfati |
| Neionski tenzidi | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n^-$ ($n = 2-20$) | Etoksilati masnih alkohola |
| Kationski tenzidi | $> \text{N} \rightarrow \text{O}$ $\begin{array}{c} \\ - \text{N}^+ - \\ \end{array}$ | Amin N-oksidi Kvarterni amonijevi spojevi s jednom ili dvije hidrofobne skupine Soli dugolančanih primarnih amina |
| Betaini | $\begin{array}{c} \\ - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_n - \text{COO}^- \\ \\ (n = 2 \text{ ili } 3) \end{array}$ | Acilamidoalkil betaini |

Molekule neionskih tenzida su u vodenoj otopini nedisocirane, a topljivost im potječe od skupina koje imaju visoki afinitet prema vodi. Komercijalni neionski tenzidi su najčešće dobiveni od masnih alkohola i etilen oksida. Anionski tenzidi su najstariji i najčešći tip tenzida. Oni disociraju u vodi i daju negativno nabijene organske ione. Negativni naboj može potjecati od skupina kao što su: karboksilna, sulfatna ili fosfatna. Najčešće dolaze u obliku deterdženata i kao sredstva za pranje. Kationski tenzidi su molekule koje sadrže barem jedan hidrofobni

ugljikovodični lanac vezan za pozitivno nabijen dušikov atom te druge alkalne skupine kao što su metilna i benzil skupina [7]. Zbog toga se još nazivaju i kvarterni amonijeve spojevi pri čemu disocijacijom u vodi daju pozitivno nabijene organske ione. Amfolitski tenzidi sadrže jednu ili više funkcionalnih skupina koje se ovisno o vodenoj otopini mogu disocirati ili kao kationski ili kao anionski tenzidi [8]. Imaju antiseptička svojstva pa se mogu koristiti u proizvodima za higijenu (paste za zube) ili kao emulgatori u kozmetici. Najviše su zastupljeni anionski tenzidi, a nakon njih neionski pa kationski tenzidi koji imaju brojne funkcije i važnost u svakodnevnom životu. Mnogi tenzidi djeluju toksično i štetno na okoliš i na živa bića tako da se u mnogim zemljama dopušta samo proizvodnja biorazgradivih tenzida.

2.1.1. Neionski tenzidi

Neionski tenzidi imaju specifičnu strukturu u kojoj se hidrofobni i hidrofilni dio molekule nalaze u ravnoteži. Topljivost ovim tenzidima pruža njihova polarna glava. Najveći broj neionskih tenzida u svojoj strukturi imaju hidrofobnu skupinu koja je najčešće dugolančani linearni alkohol, alkil fenol derivat ili masna kiselina. Na *Slici 2.* prikazan je primjer neionskog tenzida etoksilat masnih kiselina. Hidrofilni dio je najčešće etilen oksidni lanac različitih dužina. Pošto nemaju nikakav naboj, kompatibilni su i s anionskim i kationskim tenzidima. Neionski tenzidi se najčešće koriste kao emulgatori, sredstva za vlaženje i stabilizaciju pjene te u biotehnološkim procesima, u omekšavanju i povećanju stabilnosti lijekova tijekom prijevoza.



Slika 2. Strukturni prikaz molekule etoksilata masnih kiselina [9]

2.1.2. Anionski tenzidi

Anionski tenzidi smanjuju napetost površine tako što disociraju u vodenoj otopini i daju organske anione koji djeluju kao površinski aktivne tvari. Oni su visoko-pjeneće površinski aktivne tvari [5]. Mogu biti vezani za bioaktivne makromolekule (peptide, enzime i DNA) pri čemu mijenjaju savijanje polipeptidnog lanca i površinski naboj molekule, što uzrokuje promjenu strukture, a samim time i promjenu biološke funkcije. Osjetljivi su na tvrdoću vode, te je zbog toga tvrdoj vodi potrebno dodavanje tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij. Dije se na sapune, alkilbenzensulfone, alkansulfone, alkilsulfate i alkilestersulfate (*Tablica 1.*). Sapuni su biorazgradivi i po kemijskom sastavu su soli karboksilnih kiselina koje nastaju procesom saponifikacije, a nedostatak im je što se talože. Alkilbenzensulfonati (ABS) imaju razgranati ugljikovodični lanac i najčešće se koriste za pripremu praškastih detergenata. Teško se razgrađuju te zbog toga imaju u mnogim razvijenim zemljama ograničenu primjenu. Linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se brzo razgrađuju i ne izazivaju opasnost od zagađenja prirodnih vodotokova, pa najčešće zamjenjuju ABS. LAS imaju lanac od 10 - 13 C atoma, a mogu se dobiti sulfoniranjem linearnih alkil-benzena. Alkilsulfati i alkilestersulfati se dobivaju sulfoniranjem masnih kiselina, dugačkih alkohola od kojih se najčešće koristi lauril-alkohol [10].

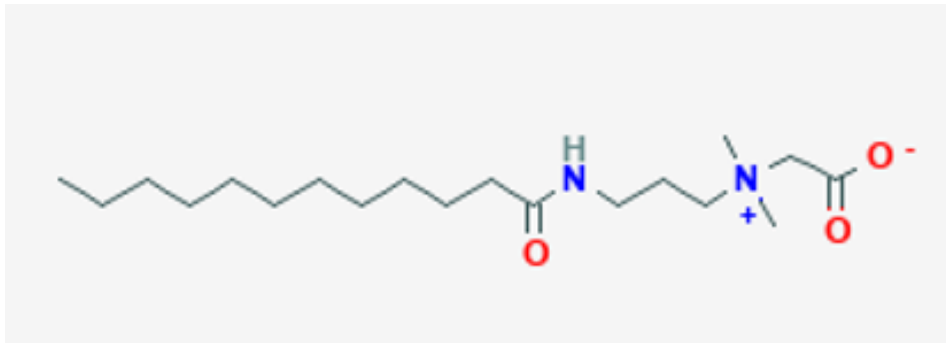
Ovi tenzidi mogu se analizirati titracijskim, spektrofotometrijskim, kromatografskim metodama i analizom s injektiranjem u protok (engl. *Flow injection analysis*) [5]. Titracijske se metode temelje na stvaranju ionskih asocijata između anionskog tenzida i kationskog titranta. Postoje vizualne titracije u kojima se završna točka određuje promjenom boje indikatora. Titracija u dvije faze je referentna metoda za određivanje anionskih tenzida pri kojoj se najčešće koristi miješani indikator. Metodom se mogu odrediti anionski ili kationski tenzidi tako da se vrši titracija s tenzidima suprotnog naboja u mediju koji se sastoji od dvije faze. Završna točka je u ovoj titraciji dobro uočljiva. Metoda se ne primjenjuje kod obojenih ili mutnih tekućina jer se slabo može uočiti završna točka. Kod potencijometrijskih titracija za određivanje završne točke koriste se potencijometrijski senzori. Princip rada je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu dolazi do nagle promjene potencijala indikatorske elektrode koja ukazuje i određuje završnu točku titracije. Membrana indikatorske elektrode često se sastoji od ionskog asocijata koji predstavlja senzorski materijal, odgovarajućeg plastifikatora i PVC matrice. Za elektroaktivnost membrane odgovoran je ionofor ili ionski asocijat. U titracijskom sustavu se mora dogoditi kemijska reakcija koja će

ukazivati na promjenu potencijala. Potenciometrijski senzori omogućavaju automatizaciju u određivanju završne točke pri titracijama tenzida, čime se povećava brzina određivanja te se izbjegavaju pogreške kemičara. Završna točka se određuje instrumentalno što smanjuje pogreške u određivanju završne točke [7]. Spektroskopske metode se temelje na reakciji anionskog tenzida i kationske boje (metilensko plavo) pri čemu nastaje produkt koji se potom ekstrahira organskim otapalom, dok sama boja u njemu nije topljiva. Koriste se za kvantitativna određivanja anionskih tenzida u ultraljubičastom i vidljivom području. Ove metode su visoke osjetljivosti pri čemu se instrumenti određuju prema područjima valnih duljina. Današnje spektrofotometrijske metode su pogodne za automatizaciju određivanja što je doprinijelo razvoju tehnike s injektiranjem u protok. Kromatografske metode za određivanje anionskih tenzida su najčešće plinska, tekućinska i tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti. Metode su pouzdane i precizne te se pomoću ovih metoda može odrediti istovremeno više različitih tenzida u smjesi u vrlo kratkom vremenu.

2.1.3. Kationski i amfolitski tenzidi

Kationski tenzidi dolaze u obliku kvarternih amonijevih soli i slabije su zastupljeni u proizvodnji tenzida. Pri aerobnim uvjetima su biorazgradivi te dobro podnose promjene pH [7]. Ne upotrebljavaju se s anionskim tenzidima jer bi zbog suprotnog naboja stvorili netopljive soli. Najčešće se kombiniraju s neionskim tenzidima te se koriste kao konzervansi i pri čišćenju rana. Primjer kationskog tenzida je cetilpiridinijev klorid.

Amfolitski tenzidi ioniziraju u vodenoj otopini te im ponašanje ovisi o pH. Ako se snižava ili povećava pH mogu mijenjati naboj ili imati zwitter ionsku formu. Najčešće se koriste u kombinaciji s drugim tenzidima. Pošto sadrže hidrofilni i hidrofobni dio molekule, njihov kationski dio se najčešće sastoji od kvarterne amonijeve soli, a anionski dio od sulfonske ili karboksilne skupine. Najveću primjenu imaju u sredstvima za higijenu i u sredstvima u kućanstvu [7]. *Slika 3.* prikazuje primjer amfolitskog tenzida kokoamidopropilen betaina.



Slika 3. Strukturni prikaz molekule kokoamidopropilen betaina [11]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Senzor

Za određivanje završne točke potenciometrijske titracije anionskih tenzida korišten je senzor s čvrstim kontaktom izgrađen od plastificiranog dijela unutar kojeg se nalazi spektrografski grafitni štapić promjera 6 mm. Površina grafitne elektrode je ispolirana brusnim papirom te je na grafitni dio nanesen tanak sloj grafenske paste. Plastificirana PVC membrana koja sadrži višestjenčane ugljikove nanocjevčice kovalentno modificirane s kvaternim amonijevim kationom i tetrafenilborat (MWCNT-TPB) kao ionski par, *o*-nitrofenilokteter (*o* – NPOE) kao plastifikator, dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF) i PVC nanosena je preko grafenskog sloja. Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov (I) klorid elektroda u kojoj je unutrašnji elektrolit otopina kalijeva klorida (KCl) koncentracije 3 M.

3.2. Reagensi i materijali

Natrijev dodecilsulfat (NaDDS, Fluka, Švicarska), $c = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, je korišten kao analit, a za određivanje točne koncentracije otopine NaDDS je korišten titrant cetilpiridinijev klorid (CPC, Merck, Njemačka) poznate koncentracije, $c = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$. Neionski tenzidi (Clariant, Švicarska) koji su korišteni u ovom radu su: Genapol T 080, polietilenglikol masnih alkohola, C16/C18, $M_r = 613$, s 8 etoksi skupina, Genapol T 110, polietilenglikol masnih alkohola, C16/C18, $M_r = 745$, s 11 etoksi skupina, Genapol T 150, polietilenglikol masnih alkohola C16/C18, $M_r = 920$ s 15 etoksi skupina, Genapol T 250, polietilenglikol masnih alkohola C16/C18, $M_r = 1360$ s 25 etoksi skupina, Genapol T 500, polietilenglikol masnih alkohola C16/C18, $M_r = 2460$ s 50 etoksi skupina, Genapol T 800, polietilenglikol masnih alkohola C16/C18, $M_r = 3780$ s 80 etoksi skupina.

3.3. Pribor i aparatura

Za provedbu potenciometrijskih titracija korišten je automatski titrator 808 Titrandu, u kombinaciji s izmjenjivom jedinicom (tip 806 i 801) i magnetskom miješalicom sa stalkom. Program koji se koristi za upravljanje sustavom je Tiamo 1.1..

3.4. Postupak i uvjeti titracije

Za potenciometrijsku titraciju je korišten MWCNT-TPB senzor. Mjerenja su izvedena pri standardnim uvjetima pomoću magnetske miješalice i navedenog titracijskog sustava pri čemu se nisu mijenjali ionska jakost i pH. Volumen otopine je bio stalan te je iznosio 25 mL, a volumen NaDDS, $c = 4 \times 10^{-3} M$, je u svim mjerenjima iznosio 2 mL. Koncentracija svih korištenih neionskih tenzida je u svim mjerenjima iznosila $c = 1 \times 10^{-2} M$. Mjerenja su ponavljana 3 puta. Titracijske krivulje prikazuju ovisnost elektrodnog potencijala (E/mV) o volumenu utrošenog titranta CPC (V_T/mL) te su prikazane pomoću Microsoft Office Excel programa.

3.4.1. Titracija čistog NaDDS

Točna koncentracija NaDDS određena je pomoću standardne otopine CPC poznate koncentracije. Koncentracija CPC je iznosila $4 \times 10^{-3} M$.

3.4.2. Ispitivanje utjecaja neionskih tenzida na titraciju NaDDS

A) Utjecaj prirode (broja etoksi grupa)

Izvedene su titracije NaDDS, uz dodatak 1.6 mL neionskih tenzida (Genapol T 080, T 110, T 150, T 250, T 500, T 800), te uz dodatak 21.4 mL destilirane vode pri čemu je omjer anionskog i neionskog tenzida bio 1:2.

B) Utjecaj omjera anionskog i neionskog tenzida

Omjer 1:1 – Izvedene su titracije analita NaDDS uz dodatak 0.8 mL Genapola T 080, T 110, T 150, te uz dodatak 22.2 mL destilirane vode.

Omjer 1:2 – Izvedene su potencijometrijske titracije NaDDS uz dodatak 1.6 mL 3 neionska tenzida: Genapola T 080, T 110, T 150. Volumen dodane destilirane vode iznosio je 21.4 mL.

Omjer 1:3 - Izvedena su titracijska mjerenja analita NaDDS uz dodatak 3 neionska tenzida: Genapola T 080, T 110 i T 150, a volumen korištene destilirane vode je bio 20.6 mL.

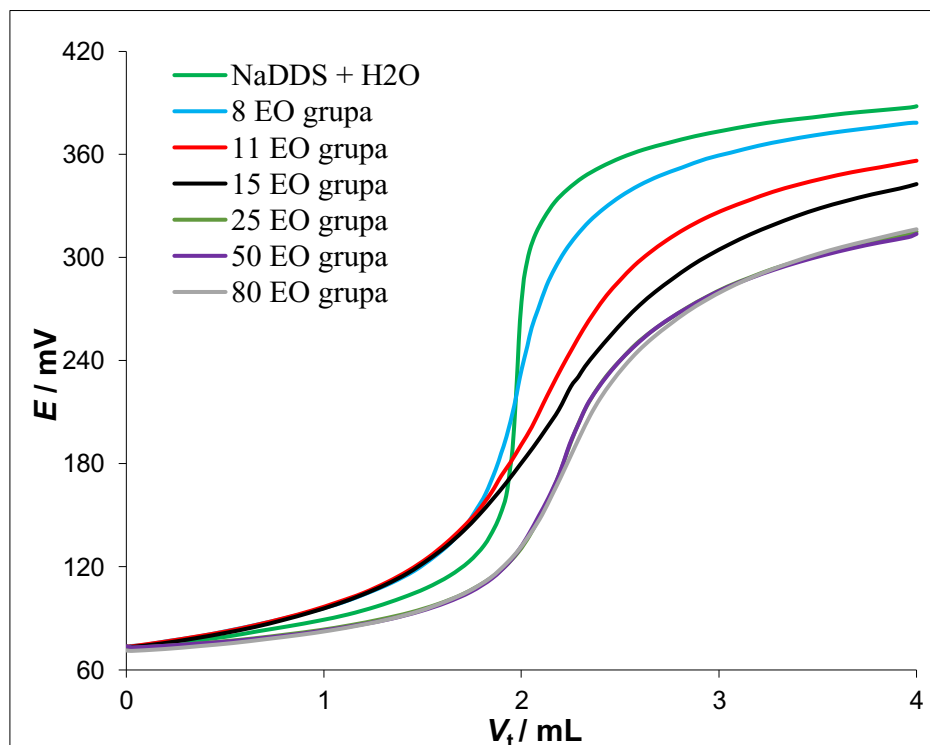
Omjer 1:5 - Izvedene su potencijometrijske titracije analita NaDDS uz dodatak 4 mL ispitivanih neionskih tenzida i 19.0 mL destilirane vode.

4. Rezultati i rasprava

Smjese tenzida imaju bolja svojstva od sustava sa samo jednom vrstom tenzida. Neionski tenzidi se često koriste zajedno s anionskim u komercijalnim proizvodima. S obzirom na to, ispitan je utjecaj kemijske prirode i koncentracije etoksiliranih neionskih tenzida, koji se najčešće susreću u komercijalnim deterdžentima i u sredstvima za čišćenje, na potenciometrijske titracije anionskih tenzida.

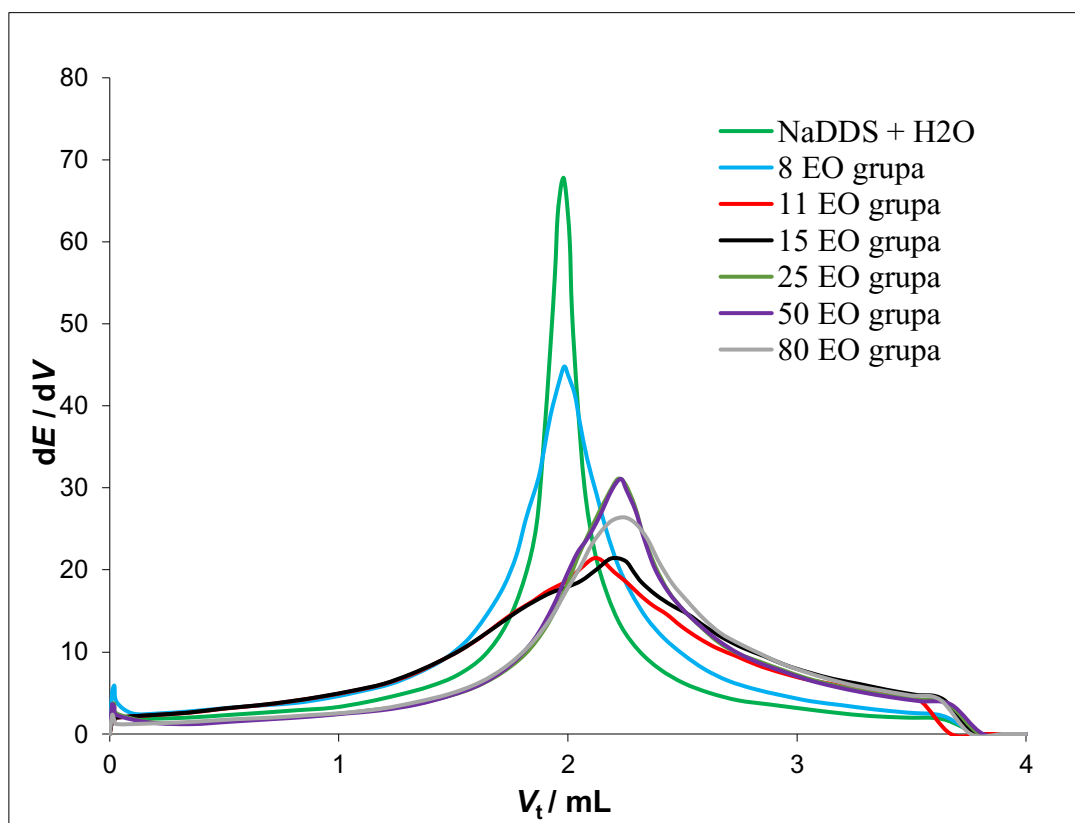
4.1. Utjecaj prirode (broja etoksi grupa) neionskih tenzida na određivanje NaDDS

Provedene su potenciometrijske titracije analita NaDDS $4 \times 10^{-3} M$, volumena 2 mL, s titrantom CPC-om, $4 \times 10^{-3} M$, bez, te uz prisutnost neionskih tenzida Genapola T 080, T 110, T 150, T 250, T 500, T 800, $c = 1 \times 10^{-2} M$, pri standardnim uvjetima. Prilikom ispitivanja utjecaja broja etoksi (EO) grupa omjer anionskog i neionskog tenzida bio je 1:2 u svim mjerenjima. Slika 4. prikazuje dobivene titracijske krivulje za provedena mjerenja.



Slika 4. Utjecaj broja EO grupa na titraciju anionskog tenzida NaDDS koristeći CPC kao titrant i MWCNT-TPB senzor pri omjeru NaDDS : neionski tenzid = 1:2

Slika 5. prikazuje prve derivacije iz kojih su određene završne točke titracije tako da se promatrao najviši pik. Rezultati su prikazani u *Tablici 2*. Vidljivo je da, povećanjem broja EO grupa u neionskom tenzidu, dolazi do izraženijeg utjecaja na titracijsku krivulju pri čemu se skok potencijala u ekvivalentnoj točki smanjuje s povećanjem broja etoksi grupa. Veća pogreška se javlja pri određivanju anionskog tenzida uz prisutnost neionskog tenzida s većim brojem etoksi grupa.



Slika 5. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja dobivenih ispitivanjem utjecaja broja EO grupa Genapola T 080, Genapola T 110, Genapola T 150, Genapola T 250, Genapola T 500 i Genapola T 800 na titraciju anionskog tenzida NaDDS pri omjeru NaDDS : neionski tenzid = 1:2

Tablica 2. Statistički podaci titracije NaDDS- a s CPC- om u prisutnosti neionskih tenzida s različitim brojem EO grupa u omjeru 1:2.

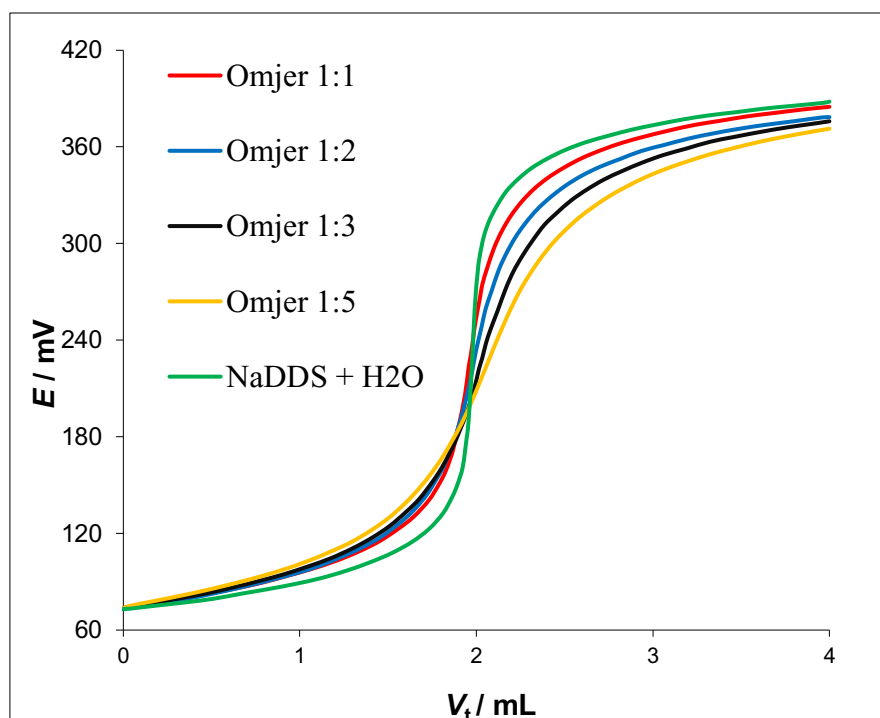
| Broj EO grupa | n(NaDDS) _{dodano} /mol | n(NaDDS) _{nađeno} /mol ± RSD [%] * | Iskorištenje [%] * |
|---------------|---------------------------------|--|--------------------|
| 0 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7.78 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 97.28 |
| 8 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.05 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 100.58 |
| 11 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.66 \cdot 10^{-6} \pm 0.17$ | 108.21 |
| 15 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.93 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 111.60 |
| 25 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $9.02 \cdot 10^{-6} \pm 0.03$ | 112.72 |
| 50 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $9.03 \cdot 10^{-6} \pm 0.06$ | 112.84 |
| 80 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $9.09 \cdot 10^{-6} \pm 0.16$ | 113.66 |

* srednja vrijednost za 3 titracije

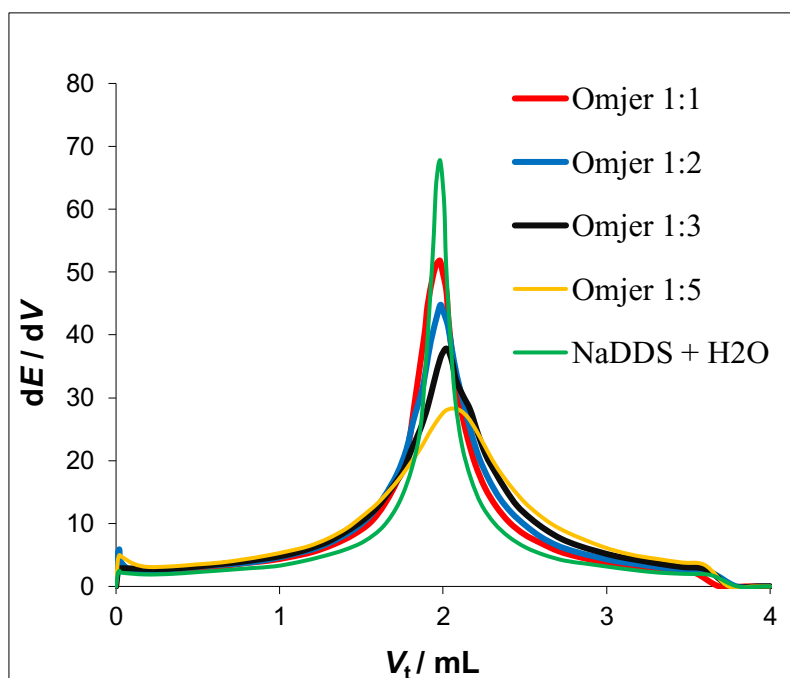
4.2. Utjecaj koncentracije neionskih tenzida na određivanje NaDDS

A) Genapol T 080

Provedene su tri potenciometrijske titracije za svaki omjer NaDDS i neionskog tenzida Genapola T080 (1:1, 1:2, 1:3 i 1:5) te je uzeta njihova srednja vrijednost. Ukupni volumen analita iznosio je 25 mL dok se u eksperimentu mijenjao volumen dodanog Genapola T 080 s 8 etoksi grupa i volumen dodane destilirane vode ovisno o omjeru anionskog i neionskog tenzida. *Slika 6.* prikazuje dobivene titracijske krivulje, a na *Slici 7.* prikazane su krivulje prvih derivacija. Prilikom povećanja koncentracije neionskog tenzida dolazi do smanjenja skoka potencijala u završnoj točki titracije. Rezultati su prikazani u *Tablici 3.* U svim ispitanim omjerima anionskog i neionskog tenzida, određivanje anionskog tenzida je bilo vrlo točno.



Slika 6. Prikaz titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, s CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T 080, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS



Slika 7. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, s CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T 080, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

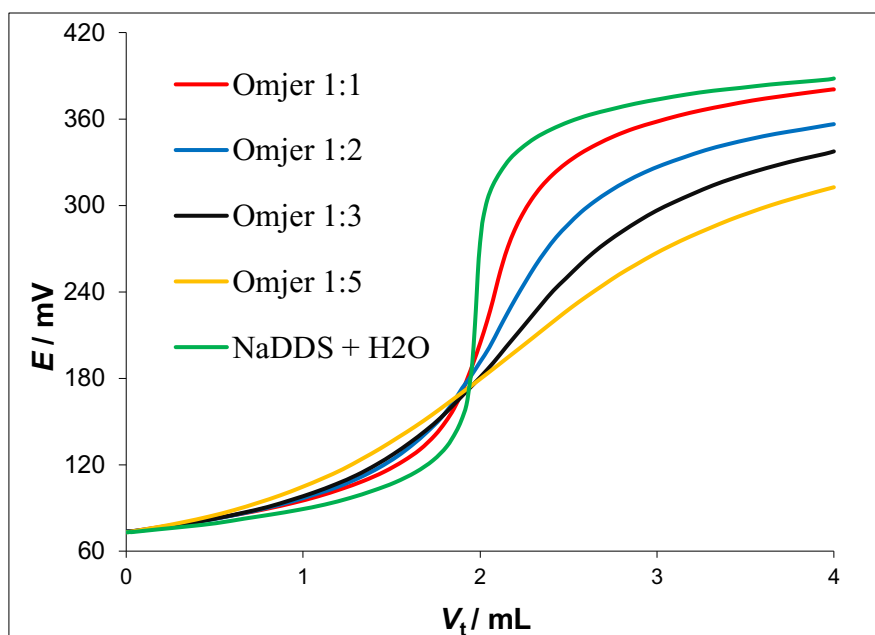
Tablica 3. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti Genapola T 080, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

| NaDDS: Genapol T 080 | n(NaDDS)_{dodano}/ mol | n(NaDDS)_{nađeno}/mol ± RSD [%] * | Iskorištenje [%] * |
|---------------------------------------|---|--|---------------------------|
| 1:0 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7.98 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 97.28 |
| 1:1 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7.95 \cdot 10^{-6} \pm 1.40$ | 99.40 |
| 1:2 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.05 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 100.58 |
| 1:3 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.09 \cdot 10^{-6} \pm 0.11$ | 101.10 |
| 1:5 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.24 \cdot 10^{-6} \pm 0.91$ | 102.98 |

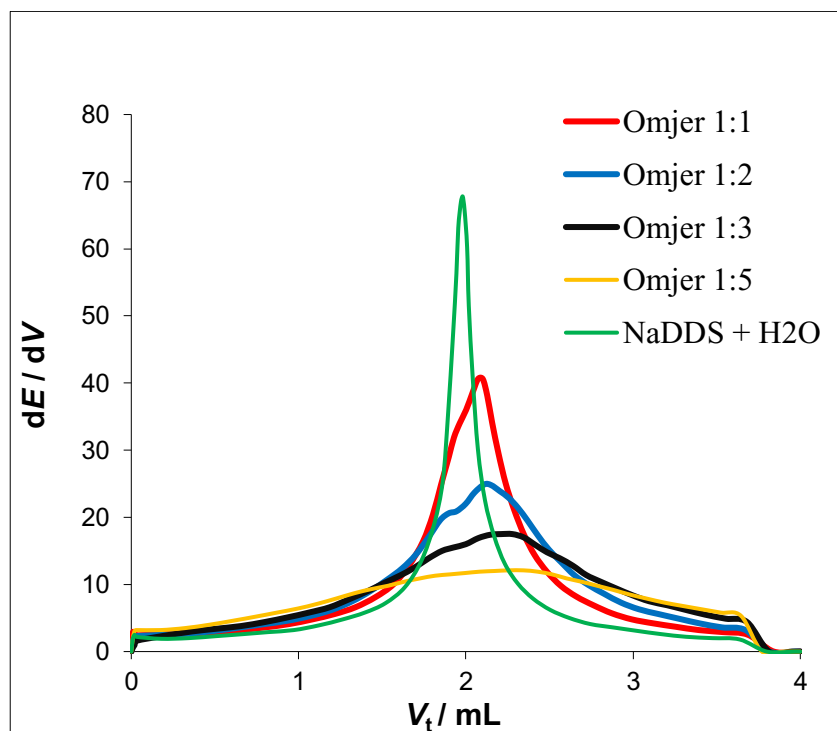
* srednja vrijednost za 3 titracije

B) Genapol T 110

Za svaki omjer neionskog tenzida Genapola T 110 i anionskog tenzida NaDDS- a, izvedene su tri potenciometrijske titracije. Mijenjao se volumen dodanog Genapola s 11 etoksi grupa, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, i volumen destilirane vode, a volumen NaDDS se održavao stalnim. Ukupni volumen je iznosio 25 mL. Na *Slici 8.* su prikazani rezultati titracijske krivulje, a na *Slici 9.* su prikazane krivulje prvih derivacija. Porastom koncentracije neionskog tenzida Genapola s 11 etoksi grupa titracijska krivulja je deformiranija, a skok potencijala u završnoj točki titracije je manji. Rezultati su prikazani u *Tablici 4.* Usporedbom Genapola T 080 i Genapola T 110 vidljive su promjene već pri omjeru 1:2 jer Genapol T 110 sadrži više etoksi grupa dok je pri omjeru 1:3 titracijska krivulja više deformiranija odnosno ispruženija.



Slika 8. Prikaz titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, s CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T 110, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS



Slika 9. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, s CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T 110, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

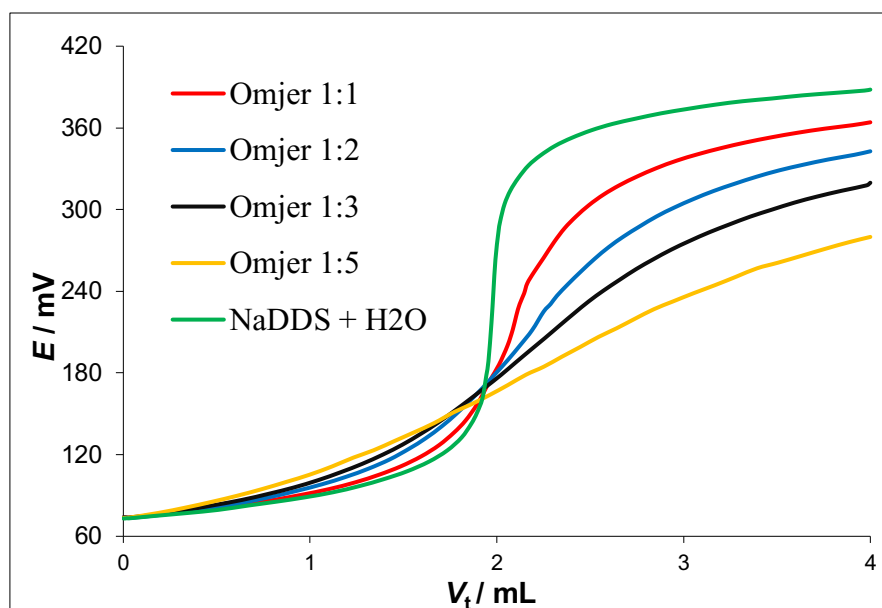
Tablica 4. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti Genapola T 110, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

| NaDDS: Genapol T 110 | n (NaDDS)_{dodano}/ mol | n(NaDDS)_{nađeno}/mol ± RDS [%] * | Iskorištenje [%] * |
|---------------------------------------|--|--|---------------------------|
| 1:0 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7.78 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 97.28 |
| 1:1 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.39 \cdot 10^{-6} \pm 0.01$ | 104.84 |
| 1:2 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.66 \cdot 10^{-6} \pm 0.17$ | 108.21 |
| 1:3 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.83 \cdot 10^{-6} \pm 1.40$ | 110.41 |
| 1:5 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $9.31 \cdot 10^{-6} \pm 0.59$ | 116.39 |

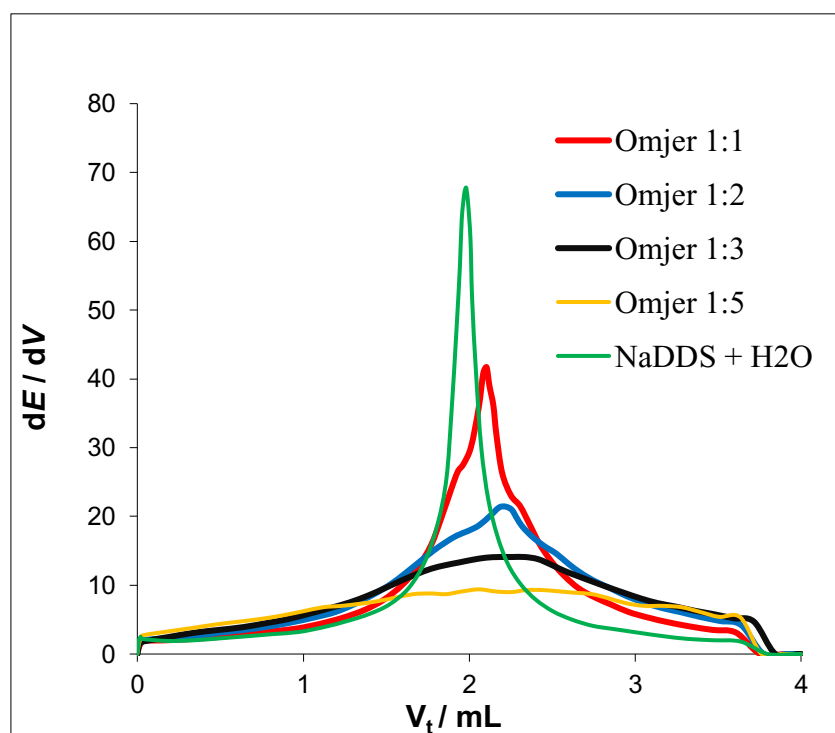
* srednja vrijednost za 3 titracije

C) Genapol T 150

Za svaki omjer neionskog tenzida Genapola T 150 i anionskog tenzida NaDDS-a, izvedene su po 3 potencijometrijske titracije, a dobiveni rezultati prikazani su na *slikama 10. i 11.* Iz slika se može vidjeti da porastom koncentracije Genapola T 150, raste i utjecaj neionskog tenzida na titraciju NaDDS-a. Pri većim koncentracijama Genapola T 150 rezultati su manje pouzdani i titracijska krivulja je više deformirana. Rezultati utjecaja omjera neionskog tenzida prikazani su u *Tablici 5.*



Slika 10. Prikaz titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, s CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T 150, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS



Slika 11. Prikaz prvih derivacija titracijskih krivulja NaDDS-a, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, s CPC-om, $c = 4 \times 10^{-3}$ M, uz dodatak Genapola T 150, $c = 1 \times 10^{-2}$ M, u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

Tablica 5. Statistički podaci titracije NaDDS-a s CPC-om u prisutnosti Genapola T 150 u različitim molarnim omjerima u odnosu na NaDDS

| NaDDS: Genapol T 150 | n (NaDDS)_{dodano}/ mol | n(NaDDS)_{nađeno}/mol ± RSD [%] * | Iskorištenje [%] * |
|---------------------------------|--|--|---------------------------|
| 1:0 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $7.78 \cdot 10^{-6} \pm 0.02$ | 97.28 |
| 1:1 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.47 \cdot 10^{-6} \pm 1.40$ | 105.83 |
| 1:2 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $8.93 \cdot 10^{-6} \pm 0.01$ | 111.60 |
| 1:3 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $9.12 \cdot 10^{-6} \pm 0.16$ | 114.00 |
| 1:5 | $8 \cdot 10^{-6}$ | $9.32 \cdot 10^{-6} \pm 0.92$ | 116.45 |

* srednja vrijednost za 3 titracije

5. Zaključak

U ovom radu je bilo potrebno odrediti utjecaj prirode ili broja etoksi grupa te koncentracije neionskih tenzida na određivanje anionskog tenzida. Korišten je anionski tenzid NaDDS, $c = 4 \times 10^{-3} M$, a za određivanje točne koncentracije analita je korišten titrant CPC iste koncentracije. Završna točka potenciometrijske titracije određena je korištenjem MWCNT-TPB senzora. Kao referentna elektroda upotrijebljena je najčešće korištena srebro/srebrov (I) klorid elektroda s unutrašnjim elektrolitom KCl koncentracije 3 M.

Na temelju provedenih potenciometrijskih titracija i iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se povećanjem broja EO grupa u molekuli neionskog tenzida javlja jači utjecaj na titracijsku krivulju anionskog tenzida (krivulja pri većem broju EO grupa postaje ispruženija i deformiranija). Utvrđeno je da i povećanje koncentracije neionskog tenzida dovodi do deformacije titracijske krivulje te samim time i smanjenja skoka potencijala u ekvivalentnoj točki. Smanjenje skoka potencijala više je vidljivo kod neionskih tenzida koji sadrže veći broj EO grupa. Komercijalni proizvodi vrlo rijetko sadrže više etoksiliranih neionskih tenzida od najvećeg ispitanog odnosa anionskog i neionskog tenzida (1:5), pa se može zaključiti da neionski tenzidi ne smetaju ozbiljno pri potenciometrijskim titracijama anionskih tenzida u uobičajenim komercijalnim formulacijama na bazi anionskih tenzida. Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti da, unatoč dodatku različitih koncentracija neionskih tenzida te tenzida s različitim brojem EO grupa, korišteni senzor daje analitički uporabljive rezultate pri određivanju anionskih tenzida.

6. Literatura

- [1] R. J. Farn, Chemistry and technology of surfactants, Blackwell Publishing Ltd, 9600 Garsington Road, Oxford, 2006.
- [2] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/861fc06-2ff6-4615-ad1b-dbaa72f50497/content/uploads/kemija-2/m02/j01/kem38-1.jpg?v=20180727>
(14.07.2019.)
- [3] S. Papić, Tenzidi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
http://slidegur.com/doc/1544750/tenzidi_1---fakultet-kemijskogin%C5%BEEenjerstva-i-tehnologije (14.07.2019.)
- [4] I. Rezić, T. Pušić, Lj. Bokić, Metode za preliminarna određivanja anionskih, kationskih i neionskih surfaktanata, Kemija u industriji 56 (2007) 557.
- [5] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije; 10, 20-24,
http://www.kemija.unios.hr/old_web/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/index.htm (14.07.2019.)
- [6] D. Myers, Surfactant Science and Technology, third edition; John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [7] K. Gudlin, Površinski aktivne tvari, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 2016.
- [8] L. Krišto, I. Križić, Sintaza novih kinuklidinijevi spojeva kao mogućih površinski aktivnih tvari, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [9] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju 61 (2010) 95.
- [10] S. Papić, Deterdženti, https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DETERDZENTI.pdf
(15.07.2019.)
- [11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imgsrv.fcgi?cid=20280&t=1> (15.07.2019.)